Das Prozentverhältnis von Kali und Natron in der Bierasche und der Nachweis einer Neutralisation des Bieres.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

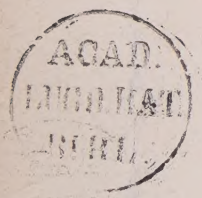
am 11. Juni 1906

von

Michael Siber

aus

Würzburg.



WÜRZBURG.

Druck von Memminger's Buchdruckerei & Verlagsanstalt

1906.

Meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0134

Unter den alkoholischen Getränken ist besonders das Bier zahlreichen schädlichen Einwirkungen ausgesetzt, weshalb dessen Herstellung und Konservierung eine sorgfältige und streng wissenschaftliche Durchführung der brautechnischen Vorschriften erfordert, wenn es vor Fehlern und Krankheiten geschützt werden soll. Als Fehler des Bieres können sich z. B. äußern: Mangel an Kohlensäure, Pech-, Hefen- und Schimmelgeschmack, ferner Trübungen, welche veranlaßt sein können durch Erythrodextrin, Eiweißstoffe, Harz und Hefe, nicht selten auch intensiv bitterer Geschmack, verursacht durch unreine Gärung oder auch mangelhafte Abscheidung der Hopfenharze. Während diese Erscheinungen das Bier für den Genuß noch nicht absolut untauglich machen, sondern nur den Geschmack und das Aussehen desselben beeinträchtigen, bewirken Krankheiten des Bieres eine durchgreifende Veränderung desselben, sodaß es verdorben und gesundheitsschädlich wird. Die letzteren sind stets durch Mikroorganismen bewirkt und auf mangelhafte Reinlichkeit im Betriebe, Verwendung verdorbener Rohmaterialien, sowie warme, schlecht venti-

lierte Kelleräumlichkeiten zurückzuführen, lauter Bedingungen für eine rasche Entwickelung dieser schädlichen Organismen. Besonders gefürchtet ist der Essigsäurepilz (mycoderma aceti), der eine Umwandelung des Alkohols in Essigsäure veranlaßt. Um nun solch verdorbenem Biere wieder den Anschein normaler Beschaffenheit zu verleihen, wird in kleineren Betrieben, besonders Landbrauereien, der Versuch gemacht, den Säuregeschmack zu verdecken. Dies geschieht meistens durch Neutralisation mittels kohlensaurer Alkalien, gewöhnlich durch den Zusatz von Natriumbikarbonat, wodurch das Getränke einen schlechten Geschmack und gewisse medizinische Wirkungen bekommt. Da der Genuß solchen Bieres geeignet ist, die Gesundheit des Konsumenten zu schädigen, ist es von Wichtigkeit, eine solche Verfälschung des Bieres mit Sicherheit nachweisen zu können. Einen Anhaltspunkt für stattgefundene Neutralisation bildet der Umstand, daß die neutralisierten Biere häufig eine unter der normalen (unter 1.2 ccm Normalkali) bleibende Acidität aufweisen, was darauf zurück zuführen ist, daß in der Regel mehr von dem Neutralisationsmittel verwendet wird als zur Abstumpfung des Säureüberschusses notwendig ist.

Der normale Säuregehalt des Bieres liegt zwischen 0.15 und 0.30% als Milchsäure berechnet und überschreitet selbst bei den aus hochkonzentrierten Stammwürzen bereiteten Luxusbieren nur selten diese Grenze. (Bei obergärigem Weißbier beträgt derselbe bis zu 7 ccm Normalalkali.) Man kann also ein Bier, dessen Säuregehalt weniger als 0.108% Milchsäure, ent-

sprechend dem Verbrauch von 1.2 ccm Normalnatronlauge pro 100 g Bier beträgt, mit Sicherheit als neutralisiert und jedes Bier, dessen Acidität dieser Grenze nahe liegt, als der Neutralisation verdächtig erachten.

Liefert schon die Bestimmung der Acidität des Bieres wertvolle Anhaltspunkte für stattgefundene Neutralisation, so kann der genaue Nachweis erst nach verschiedenen anderen Verfahren erbracht werden, von denen das Prior'sche*) eines der ältesten ist. Von einem zwar guten Grundgedanken ausgehend, eignete sich dasselbe jedoch nicht zu meinen Untersuchungen, da es auf die Art des zur Neutralisation verwendeten Alkalis keine Rücksicht nimmt. Es gründet sich auf die Beziehungen zwischen sauren Phosphaten einerseits, sowie fixen und flüchtigen Säuren andererseits. Nach der Untersuchung vieler Biere verschiedener Herkunft beträgt nämlich der auf primäre Phosphate treffende Aciditätsanteil selbst bei schwach eingebrauten Bieren mehr als 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge. Ferner ist die Menge verbrauchter Ccm $\frac{1}{10}$ n. Lauge, welche zur Neutralisation der Phosphate nötig ist, in normalen Bieren stets erheblich höher als die für die Neutralisation der fixen und flüchtigen Säuren zusammen verbrauchte; hingegen ist aber bei sauren, stichigen und neutralisierten Bieren immer mehr Lauge für die Neutralisation der Säuren notwendig als für die der Phosphate. Das Verhältnis zwischen sauren Phosphaten sowie fixen und flüchtigen Säuren ist also in sauren und mit Natriumbikarbonat

*) Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Pag. 569. Leipzig 1896.

teilweise neutralisierten Bieren geradezu umgekehrt wie in normalen Bieren.

Es wurden z. B. verbraucht $\frac{1}{10}$ c. c. Normallauge pro 100 c. c. Bier:

	für Phosphate	für fixe und flüchtige organ. Säuren
Normales Bier I	11.6	8.35
„ „ II . . .	12.8	8.70
„ „ III . . .	13.05	9.15
„ „ IV . . .	12.45	9.45
„ „ V . . .	13.15	9.95
„ „ VI . . .	12.3	10.10
„ „ VII . . .	11.95	9.00
„ „ VIII . . .	16.35	8.93
Saures Bier VIII . . .	16.45	32.30
„ „ VIII, neutralisiert	6.80	17.80
Saures Bier VIII, mehr neutralisiert	3.50	5.15
Saures Bier VIII, sehr wenig neutralisiert .	12.40	18.71
Bier IX, normal	14.15	9.95
„ IX, sauer	14.20	22.35
„ IX, wenig sauer neutralisiert	10.60	20.85
Bier X, stichig	13.90	15.60

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß jedes Bier, dessen Acidität unter der für normales Bier angenommenen höchsten Grenze liegt, der Neutralisation verdächtig ist, wenn zur Titration der fixen und flüchtigen organischen Säuren zusammen mehr $\frac{1}{10}$ Normal-

lauge erforderlich ist als zur Neutralisation der sauren Phosphate.

Die Methode zur Trennung der einzelnen Säuregruppen ist nach Prior folgende: Zunächst werden aus 100 ccm Bier die flüchtigen Säuren im Vakuum bei 50° nicht überschreitender Temperatur abdestilliert und darauf titriert. Im Rückstand befinden sich die fixen organischen Säuren und primären Phosphate, deren Trennung mittels Alkohol-Äther gelingt. Die primären Phosphate, die darin unlöslich sind, lassen sich durch Titrieren bestimmen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Äthers wird der die fixen Säuren enthaltende Rückstand mit Wasser aufgenommen und ebenfalls titriert. Zur Kontrolle wird noch der Gesamtsäuregehalt ermittelt durch Titration von 25—50 ccm Bier mit $\frac{1}{10}$ Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphtalein als Tüpfelindikator. Dieses Reagens hat nämlich die Eigenschaft, durch eine Spur Säure und primäre Phosphate sofort entfärbt zu werden, während es gegen sekundäre Phosphate sehr unempfindlich ist.

Die Summe der Säurekomponenten muß mit der gefundenen Gesamtacidität bis auf 0.5 c. c. $\frac{1}{10}$ Normallauge übereinstimmen.

Ein anderes, sehr gebräuchliches und einfaches Verfahren zum quantitativen Nachweis einer Neutralisation ist das von Späth*), das zugleich den Vorzug hat, daß es ohne Aschenanalyse genügend scharfe Resultate liefert, wenn es auch auf die Art

*) Späth, Forschungsbericht 1895. 2, 303; Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 4.

des zur Neutralisation benutzten Alkalis keine Rücksicht nimmt.

Von demselben Prinzip, daß nämlich die Menge der sauren Phosphate im Bier nach Zusatz von Neutralisationsmitteln abnimmt, geht auch Späth aus. Da nach Prior sämtliche an Kali gebundene Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten ist, läßt sich aus der gefundenen Phosphorsäure und dem derselben entsprechenden Alkaligehalt der Bierasche der Zusatz des Neutralisationsmittels berechnen. Ein größerer Verbrauch von $\frac{1}{10}$ Normalsäure für die Bierasche als dem aus der gefundenen Phosphorsäure berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin. Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

500 ccm entkohlensäuertes Bier werden mit 100 ccm Ammoniak (10proz.) versetzt und 4—5 Stunden stehen gelassen, worauf man den entstandenen Niederschlag, die Phosphate des Kalkes und der Magnesia abfiltriert.

a) Zweimal je 60 ccm des Filtrates (= 50 ccm Bier) werden eingedampft, verascht und in der Asche die an Alkali gebundene Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

b) 250 ccm des ammoniakalischen Filtrates werden, ohne das Ammoniak zu verjagen, zur Ausfällung der an Kali gebundenen Phosphorsäure mit 25 ccm Bleiessig versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 5 bis 6stündiger Ruhe filtriert. Vom Filtrat dampft man zur Entfernung des Ammoniaks 200 ccm auf etwa 30—40 ccm ein, verdünnt mit Wasser, kocht einmal

auf und ergänzt nach dem Erkalten wieder auf 200 ccm. Von diesem Filtrate werden 175 ccm abpipettiert, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und dann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom entfernt und das Schwefelblei abfiltriert. 150 ccm des Filtrates (= 113 ccm Bier) werden nun in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die völlig weiße Asche (event. Auslaugen) wird in Wasser aufgenommen, 15 20 Minuten Kohlensäure durchgeleitet, kurz zum Kochen erhitzt und nach Hinzugabe einer bestimmten Menge (30 – 35 ccm) $\frac{1}{10}$ Norm. H_2SO_4 und Einlegen einer Platinspirale in das Becherglas $^1/_2$ Stunde gekocht. Sodann wird der Alkaligehalt der Asche durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ Norm. KOH ermittelt.

Bei meinen Untersuchungen sollte nun einenteils die Frage beantwortet werden, ob Neutralisation stattgefunden, andernteils aber auch, welches Alkali zur Neutralisation verwendet wurde. Beides sollte durch Aschenanalysen des Bieres auf Grund des Verhältnisses der einzelnen Aschenbestandteile zu einander, insbesondere desjenigen von Kali zu Natron ermittelt werden. Ein Verfahren zur Bestimmung gerade der Alkalien in organischen Stoffen ist von Neubauer*) vorgeschlagen worden. Dasselbe soll sich zur Analysierung von Pflanzensubstanzen gut eignen, ist jedoch bei Bier schlecht anzuwenden, aus Gründen, die weiter unten angegeben werden. Ich modifizierte hier zunächst

*) Siehe Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius. (XLIII. Jahrgang 1904.)

das Verfahren zu meinen Zwecken, indem ich konz. Schwefelsäure allein einwirken ließ, während Neubauer vorschreibt, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure anzuwenden. Der Analysengang ist folgender: Das abgewogene und eingedampfte Bier wird in einer Platinschale der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Wenn die Säure eine Zeit lang in der Kälte eingewirkt hat, wird erhitzt, bis die organische Substanz zerstört ist. Ist alle Schwefelsäure abgeraucht, so wird heißes, mit etwas Salzsäure angesäuertes Wasser zugesetzt, um die Lösung der zusammengesinterten Masse zu erleichtern. Dieselbe wird dann in eine Porzellanschale gespült und mit überschüssiger Kalkmilch sowie dem Indikator Phenolphtalein versetzt. Im Filtrat wird das Calcium mit Ammonoxalat ausgefällt, indem man zunächst einen Überschuß von Oxalsäure und dann Ammoniak zufügt. Zwecks völliger Abscheidung des Calciums wird dieser Prozeß einigemale wiederholt, worauf zur Trockne verdampft und erhitzt wird, bis die Ammonsalze verflüchtigt sind. Die restierende weiße Salzmasse wird in heißem Wasser wieder in Lösung gebracht, um ihre Reaktion zu erproben. Ist dieselbe alkalisch geworden infolge Gegenwart von Kaliumkarbonat, gebildet durch Zersetzung des Oxalats, so wird verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und damit abgeraucht. Man erhält so die Summe der Alkalien als Sulfate. Der praktischen Durchführung dieses Verfahrens stellten sich mir indes Schwierigkeiten entgegen, indem die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure sich äußerst langsam vollzog. Noch schwieriger gestaltete

sich dieselbe, wenn ich die Mineralisierung des Bieres mit einem Gemisch von konz. Schwefel- und Salpetersäure vorzunehmen suchte. Regelmäßiges Überschäumen des in einem Rundkolben nach Möglichkeit eingedampften Bieres ließ alle Versuche scheitern.

Als zuverlässig, wenn auch nicht so kurz wie z. B. die Späth'sche Methode bewährte sich dagegen das von R. Fresenius*) gegebene Verfahren der Aschenanalyse, das sich zudem für meine Zwecke gut eignet, indem es auf die Art des verwendeten Alkalis Rücksicht zu nehmen gestattet.

Der Analysengang ist folgender: Eine genau abgewogene Menge Bier wird eingedampft und mit kleiner Flamme in einer gewogenen Platinschale der Einäscherung unterworfen. Da hierbei schwer verbrennbare, von Salzteilchen eingeschlossene Kohle zurückblieb, zerrieb ich dieselbe mit einem kleinen Pistill, nachdem ich vorher mit etwas Wasser befeuchtet hatte, um ein Verstäuben der Asche zu vermeiden. Nach sorgfältigem Abspülen des Pistills dampfte ich auf dem Wasserbad zur Trockne ab und erhitzte ganz gelinde mittels eines Pilzbrenners. Die Veraschung ging auf diese Weise sehr rasch und ohne Glüh- oder Substanzverluste vor sich. Unterläßt man es dagegen, die Kohlenteilchen fein zu zerreiben, so läßt sich die vollständige Verbrennung derselben nur schwierig durchführen und man ist versucht, zu hoch zu erhitzen, wodurch dann die Glühverluste entstehen. Ein kleinerer Teil der Asche

*) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse.

wird nun, um zunächst das Chlor zu bestimmen, mit heißem Wasser und Salpetersäure ausgelaugt. In der größeren Portion werden durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure und etwa noch vorhandene Kohlenpartikelchen abgeschieden. Nach nochmaligem schwachen Ansäuern wird das Filtrat hievon in einem Meßzylinder auf 300 ccm aufgefüllt und in zwei Teile, a) zu 100 und b) zu 200 ccm, geteilt. In ersterem werden die Alkalien und die Schwefelsäure bestimmt, in letzterem Eisen, Phosphorsäure, Calcium und Magnesium. Die Trennung der einzelnen Bestandteile ist folgende: Nach Abscheidung der Schwefelsäure werden einige Tropfen Eisenchlorid sowie reine Kalkmilch in geringem Überschuß zugefügt, wodurch alle Phosphorsäure, ferner Eisenoxyd und Magnesia entfernt werden.

Aus dem Filtrat wird der Kalküberschuß mittels kohlensauren und etwas oxalsauren Ammoniums, das mit Ammoniak versetzt wurde, entfernt. Da immer noch etwas Kalk gelöst bleiben kann, wird zur Trockne verdampft und gelinde geglüht, bis nach nochmaliger Behandlung mit genannten Reagentien der Rückstand nicht mehr getrübt wird. Die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien werden in Sulfate übergeführt und gewogen. Kalium wird mittels Platinchlorid bestimmt, Natrium aus der Differenz berechnet.

Zur Abscheidung des Eisens wird die andere Portion der Lösung zunächst mit Ammoniak in geringem Überschuß, dann mit Essigsäure versetzt, worin sich die zuerst ausgefallenen phosphorsauren, alkalischen Erden wieder auflösen, während phosphor-

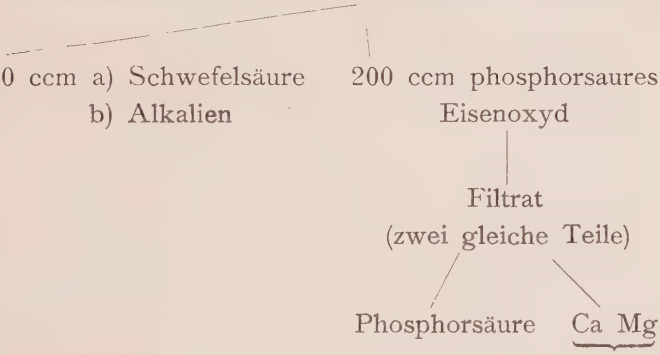
saures Eisenoxyd ausfällt. Das Filtrat wird in zwei gleiche Teile geschieden. In dem einen wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt, im anderen Kalk und Magnesia.

Es möge hier ein kurzes Schema den Gang der Analyse erläutern:

1. Abwägen eines kleineren Teiles der Asche zur Chlorbestimmung.

2. Verwendung des größeren Teiles derselben zur Bestimmung der übrigen Bestandteile wie folgt:

Nach Abscheidung der Kieselsäure und Kohle wird das salzsaure Filtrat auf 300 ccm gebracht. Hievon



Nach diesem Verfahren wurden von mir sämtliche anorganischen Bestandteile im „Hofbräu Würzburg“ durch drei Analysen ermittelt:

Analyse I.

Angew. Menge Bier: 1262.8 g

Gesamtasche: 2.3014 g = 0.182 %

Chlor:

Asche 0.3768 g

0.0112 Ag Cl = 0.74 % Cl

Kieselsäure:

Asche 1.9246 g

0.2398 SiO_2 + C, 0.2334 SiO_2 = 12.13% SiO_2

Schwefelsäure:

Asche 0.6415 g (1.9246 : 3)

0.0415 SO_3 = 6.47% SO_3

Eisen:

Asche 1.2830 g (0.6415 × 2)

0.0045 $Fe_2O_3 . P_2O_5$, 0,00238 Fe_2O_3 = 0.18% Fe_2O_3

Kalium:

Asche 0.6415 g

1.1425 K_2PtCl_6 = 0.2209 K_2O = 34,43% K_2O

Natrium:

0.0434 Natrium = 0.0585 Na_2O = 9.12% Na_2O

Calcium:

Asche 0.6415 g

0.0225 CaO = 3.50% CaO

Magnesium:

Asche 0.6415 g

0.0336 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0121 MgO = 1.88% MgO

Phosphorsäure:

Asche 0.6415 g

0.3180 $Mg_2P_2O_7$ = 0.2034 P_2O_5

+ 0.0021 „ (vom Ferriphosphat)

0.2055 P_2O_5 = 32.03% P_2O_5

Analyse II.

Angew. Menge Bier: 986.8 g

Gesamtasche: 1.8054 g = 0.183%

Chlor:

Asche 0.4383 g

0.0137 AgCl = 0.77% Cl

Kieselsäure:

Asche 1.3671 g

0.1728 SiO_2 + C, 0.1646 SiO_2 = 12.04% SiO_2

Schwefelsäure:

Asche 0.4557 g (1.3671 : 3)

0.0292 SO_3 = 6.41% SO_3

Eisen:

Asche 0.9114 g

0.0029 $Fe_2O_3 . P_2O_5$, 0.0016 Fe_2O_3 = 0.18% Fe_2O_3

Kalium:

Asche 0.4557 g

0.8101 K_2PtCl_6 = 0.1567 K_2O = 34.39% K_2O

Natrium:

0.0310 Natrium = 0 0418 Na_2O = 9.17% Na_2O

Calcium:

0.0172 CaO = 3.77% CaO

Magnesium:

0.0244 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0088 MgO = 1.93% MgO

Phosphorsäure:

0.2261 $Mg_2P_2O_7$ = 0.1446 P_2O_5

+ 0.0013 „ (vom Ferriphosphat)

0.1459 P_2O_5 = 32.01% P_2O_5

Analyse III.

Abgewogenes Bier: 955 g

Gesamtasche: 1.7473 g = 0.183%

Chlor:

Asche 0.4061 g

0.0124 AgCl = 0.76% Cl

Kieselsäure:

Asche 1.3427 g

0.1637 SiO_2 + C, 0.1623 SiO_2 = 12.08% SiO_2

Schwefelsäure:

0.0288 SO_3 = 6.44% SO_3

Eisen:

0.0035 $Fe_2O_3 . P_2O_5$, 0.0018 Fe_2O_3 = 0.20% Fe_2O_3

Calcium:

0.0162 CaO = 3.62% CaO

Magnesium:

0.0230 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0083 MgO = 1.85% MgO

Phosphorsäure:

0.2218 $Mg_2P_2O_7$ = 0.1419 P_2O_5

+ 0.0017 „ (vom Ferriphosphat)

0.1436 P_2O_5 = 32.08% P_2O_5

Kalium und Natrium gingen zu Verluste und konnten deshalb nicht bestimmt werden.

Zusammenstellung der Resultate:

Analyse	I	II	III
Asche	0.182%	0.183%	0.183%
Cl	0.74%	0.77%	0.76%
SiO_2	12.13 „	12.04 „	12.08 „
SO_3	6 47 „	6.41 „	6.44 „
Fe_2O_3	0.18 „	0.18 „	0.20 „
K_2O	34.43 „	34.39 „	—
Na_2O	9.12 „	9.17 „	—
CaO	3.50 „	3.77 „	3.62 „
MgO	1.88 „	1.93 „	1.85 „
P_2O_5	32.03 „	32.01 „	32.08 „
	100.48%	100.67%	
ab O für Cl_2	0.17 „	dto. 0,17 „	
	100.31%	100.50%	

Durchschnitt: 0,755% Cl, 12.085% SiO_2, 6.44% SO_3, 0.19% Fe_2O_3, 34.41% K_2O, 9.145% Na_2O, 3.635% CaO, 1.89 MgO, 32.035% P_2O_5.

Um nun festzustellen, welchen Schwankungen das Verhältnis der Alkalien unterworfen ist, mußten einige weitere Biersorten analysiert werden.

Bürgerbräu Zell-Würzburg:

Analyse IV.

Abgewogen 483 g Bier

0.9110 g Asche = 0.188%

0.7010 $Na_2SO_4 . K_2SO_4$, 0.0726 Na_2O = 7.97% Na_2O

1.4134 K_2PtCl_6 = 0.2734 K_2O = 30.01% K_2O.

Analyse V.

Von demselben Bier abgewogen 486 g Bier

0.9210 g Asche = 0.189%

0.7090 $Na_2SO_4 . K_2SO_4$, 0.0730 Na_2O = 7.93% Na_2O

1.4323 K_2PtCl_6 = 0.2770 K_2O = 30.08% K_2O.

Thüngener Bier:

Analyse VI.

Abgewogen 454 g = 458.8 ccm Bier

0.8220 g Asche = 0.181%

0.6695 $Na_2SO_4 . K_2SO_4$, 0.0694 Na_2O = 8.44% Na_2O

1.3501 K_2PtCl_6 = 0.2611 K_2O = 31.76% K_2O.

Analyse VII.

Von demselben Bier abgewogen 466 g Bier

0 8485 g Asche = 0.182%

0.6920 $Na_2SO_4 . K_2SO_4$, 0.0713 Na_2O = 8.44% Na_2O

1.3975 K_2PtCl_6 = 0.2703 K_2O = 31.86% K_2O.

Marktstefter Bier:

Analyse VIII.

Abgewogen 195.2 g = 190 ccm Bier

0.4060 g und 0.4052 g Asche

0.3048 $Na_2 S O_4 . K_2 S O_4$, 0.0327 $Na_2 O$ = 8.05 % $Na_2 O$

0.6091 $K_2 Pt Cl_6$ = 0.1178 $K_2 O$ = 29.01 % $K_2 O$.

Aus den angeführten Analysen ist zu ersehen, daß sich das Verhältnis der Alkalien tatsächlich in den in der Literatur angegebenen Grenzen bewegt, daß nämlich auf einen Teil $Na_2 O$ mindestens 3, meist mehr Teile $K_2 O$ entfallen. Die Verhältniszahlen sind folgende:

Durchschnitt von Analyse I, II, III:

Na O		$K_2 O$
9.14	:	34.41
oder 1	:	3.76

Durchschnitt von Analyse IV, V:

7.95	:	30.04
oder 1	:	3.78

Durchschnitt von Analyse VI, VII:

8.44	:	31.81
oder 1	:	3.77

Analyse VIII:

8.05	:	29.01
oder 1	:	3.60

Was nun die Menge der mineralischen Bestandteile des normalen Bieres anbelangt, so ist dieselbe als im wesentlichen abhängig zu betrachten von der Natur und Zusammensetzung des Hauptrohstoffes bei der Bierbereitung, der Gerste. Weniger in Betracht kommen die Mineralstoffe des Hopfens und des

Wassers. Die nicht unbeträchtlichen Schwankungen im Prozentgehalt der Gerstenasche, welche veranlaßt sind durch die wechselnde Beschaffenheit des Bodens sowie die Art der Düngung, kommen naturgemäß in der Asche des Bieres wieder zum Vorschein. Die variable Zusammensetzung der Gerstenasche wird veranschaulicht durch eine große Zahl von Analysen verschiedener Forscher.

Nach J. König (II. Teil) ist die mittlere prozentische Zusammensetzung der Gerstenasche (Sommergerste, 57 Analysen) folgende:

Reinasche in der Trockensubstanz	Kali	Natron	Kalk	Magnesia
	%	%	%	%
2.61 %	20.92	2.39	2.64	8.83

Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
%	%	%	%	%
1.19	35.10	1.80	25.91	1.02

Schwankungen:

Gesamtasche	1.9 — 3.1 %	Fe_2O_3	0.0 — 4.7 %
K_2O	11.4—32.2 „	P_2O_5	26.0—46 0 „
CaO	1.2— 5.6 „	SO_3	0.0— 3.9 „
Na_2O	0.0— 6.0 „	SiO_2	3.7—36.7 „
MgO	5.0—12.7 „	Cl	0.0— 5.2 „

Aschenanalysen nach E. Wolff:

Schwankungen in der prozentischen Zusammensetzung der Asche von Gerste (50 Analysen).

	Reinasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Maximum	3.09	32.20	6.0	4.20	12.47	2.93	42.56	3.50	36.73	5.24
Mittel	2.60	20.15	2.53	2.60	8.62	0.97	34.68	1.69	27.54	0.93
Minimum	1.90	11.39	0.0	1.21	5.0	0.0	26.01	0.0	17.27	0,0

Der großen Zahl von Gerstenanalysen steht eine verhältnismäßig geringe Menge von Aschenanalysen des Bieres gegenüber, die zudem schon recht alt sind. Die Literatur verzeichnet folgende Analysen:

Karl Lintner.*):
Der Aschengehalt der Münchener Biere
(Analysen aus dem Jahre 1867.)

Bestandteile der Asche	Hofbräuhaus Sommerbier	Löwenbräu Winterbier	Hofbräu obergäriges weißes Bier	Weißes Bockbier obergärig
Kali	33.25	29.32	24.88	34.68
Chlorkalium	—	0.11	—	—
Natron	0.45	—	20.23	4.19
Chlornatrium	6.00	6.00	6.56	5.06
Kalk	2.98	6.21	2.58	3.14
Magnesia	8.43	7.75	0.34	7.77
Eisenoxyd	0.11	0.84	0.47	0.52
Phosphorsäure	32.05	29.28	26.57	29.85
Schwefelsäure	2.71	4.84	6.05	5.16
Kieselsäure	14.12	8.01	7.70	2.86
Sand	0.56	6.27	2.30	5.20
Kohle	0.81	0.28	0.40	0.65
	101.47	98.81	98.08	99.08

*) Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei.

Thausing*):

Mittlere Zusammensetzung der Asche des Bieres:

Kali	34.1 %
Natron	8.5 „
Kalk	2.9 „
Magnesia	6.3 „
Phosphorsäure	32.1 „
Schwefelsäure	3.1 „
Kieselsäure	9.7 „
Chlor	3.0 „
	100.0 %

König (II. Teil):

Die prozentische Zusammensetzung der Asche deutscher Biere ist nach 19 Analysen von Ringier, Sick, Schmitt, Martins, Lermer, Reischauer und Walz folgende:

Asche in 100 Bier	Kali	Natron	Kalk	Magnesium	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.306	33.67	8.94	2.78	6.24	0.48	31.35	3.47	9.29	2.93

Schwankungen:

Gesamtasche	0.146 — 0.514 %
K_2O	24.88 — 38.35 „
CaO	1.48 — 6.64 „
P_2O_5	26.57 — 34.52 „
SO_3	1.30 — 6.34 „

*) Thausing's Bierbr. Leipzig 1877.

E. Wolff*):
Aschenanalysen.

	Reinasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Münchener Bier [1]	0.514	36.58	9.03	1.48	5.64	—	31.69	1.68	9.96	3.14
Bier von Speyer	0.494	37.68	6.59	2.98	4.66	—	33.10	2.56	10.29	2.14
Mittel von 7 Biersorten	0.459	38.35	7.68	2.45	3.78	—	33.76	1.36	9.87	2.75
Erlanger Bier [2]	0.289	37.22	8.04	1.93	5 51	—	32.09	1.44	10.82	2.91
Bockbier [3] . .	0.276	29.70	4.47	2.37	12.03	1.02	34.74	1.31	12.60	2.83
Sommerbier . .	0.227	33.71	3.68	3.02	8.55	0.11	32.49	2.75	14.32	3.70
Weißbier . . .	0.146	25.57	24.36	2.65	0.35	0.48	27.31	6.22	7.91	3.57
Weißes Bockbier	0.170	36.83	7.30	3.34	8.25	0.55	31.70	5.48	3.04	2.85
Winterbier . .	0.234	31.37	3.52	6.64	8.29	0.90	31.65	5.18	8.57	3.89

[1]) Ringier, Sick und Schmitt. Chem. Centralblatt 1855.
[2]) W. Martins. Hennebergs Journal 1858. II.
[3]) C. Lermer. Polytechn. Journal 1866.

Wie aus den angeführten Analysen des Bieres ersichtlich ist, zeigen dieselben nur geringe Übereinstimmung unter sich und sind teilweise als veraltet zu bezeichnen. Höher zu bewerten sind die von König verzeichneten obigen Durchschnittszahlen von 19 Analysen verschiedener Forscher. Das Verhältnis von Natron zu Kali wäre demnach 1 : 3.77, wie es mit den von mir ausgeführten Analysen übereinstimmt.

Inwieweit die nach der Einäscherungsmethode gefundenen Werte der Alkalien mit denen der Späth'schen

*) E. Wolff. Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Produkten, Fabrikabfällen und wildwachsenden Pflanzen. Berlin 1871.

Methode übereinstimmen, soll im folgenden festgestellt werden. Zwar ist ein ganz genauer Vergleich nicht möglich, da beim Späth'schen Verfahren beide Alkalien zusammen titriert werden, mithin die auf das einzelne Alkali treffende Menge $\frac{1}{10}$ n.-Säure nicht unmittelbar feststellbar ist. Doch ist der Vergleich ein annähernd richtiger, wenn die zur Titration der Asche verbrauchte Anzahl Ccm Säure auf Kali berechnet wird, da die Menge K_2O in der Asche des Bieres die von Na_2O um mehr als das Dreifache übersteigt. Auf Grund mehrfacher Versuche, die sowohl mit normalem wie neutralisiertem Biere angestellt wurden, ergibt sich, daß nach dem Späth'schen Verfahren etwas Alkali zu wenig gefunden wird. Es wurde zunächst normales, d. h. nicht neutralisiertes Bier in obiger Hinsicht analysiert.

Nach Analyse VII wurde festgestellt:

a) Einäscherungsmethode:

0.2703 K_2O in 466 ccm Bier entsprechend
0.0655 K_2O in 113 ccm Bier.

Ferner 0.0713 Na_2O in 466 ccm Bier entsprechend
0.0172 Na_2O in 113 ccm Bier (vergl. Beschreibung der Späth'schen Methode).

Zusammen: 0.0655 K_2O
$+$ 0.0261 K_2O entsprechend 0.0172 Na_2O
0.0916 K_2O.

b) Späth'sche Methode:

Zur Titration der Asche wurden verbraucht: 6.82 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4. Da nun 1 Liter $\frac{SO_4H_2}{2}$ = 1 Liter

$\frac{K_2O}{2}$, also 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure = 0.00471 K_2O ist, entsprechen 6.82 ccm = 0.03212 K_2O in 113 ccm Bier.

Nach Analyse VIII ergibt sich:

a) aus der Einäscherungsmethode:

0.1178 K_2O in 190 ccm Bier entsprechend
0.07006 K_2O in 113 ccm Bier.

Ferner 0.0327 Na_2O in 190 ccm Bier entsprechend
0.0194 Na_2O in 113 ccm Bier. Umgerechnet auf K_2O: 0.0294 K_2O.

Zusammen: 0.07006
$+$ 0.0294
0.0994 K_2O.

b) Späth'sche Methode:

Zur Titration der Asche wurden verbraucht: 7.23 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 entsprechend 0.03405 K_2O in 113 ccm Bier.

Art und Zusammensetzung des Bieres, insbesondere ob dasselbe neutralisiert war oder nicht, war mir ebenso wie in den folgenden Analysen vorerst nicht bekannt gewesen. Ich stellte fest, daß obiges Bier ein vollkommen normales sei, was mir auch bestätigt wurde.

Zwecks weiterer Kontrolle der beiden Verfahren wurde Marktstefter Bier analysiert, welches, wie ich nachweisen konnte, das eine Mal mit $NaHCO_3$, das andere Mal mit $KHCO_3$ neutralisiert worden war.

Analyse IX.

Mit Natriumbikarbonat neutralisiertes Bier:

a) Einäscherungsverfahren:

Abgewogen 125.2 g = 120 ccm Bier

0.3817 und 0.3822 g Asche
0.3861 K_2 Pt Cl_6 = 0.0747 K_2 O = 19.57% K_2 O
0.1039 Na_2 O = 27.18% Na_2 O

b) Nach Späth:

Differenz zwischen dem aus $P_2 O_5$ berechneten und dem durch Titration der Asche gefundenen Säureverbrauch:

28.6	28.6
— 7.51	— 7.43
21.09 und	21.17 ccm

Mittel: 21,13 ccm

1 ccm Säure entspricht 0.00837 Na H C O_3
21.13 „ „ entsprechen 0.1768 g „
in Wirklichkeit zugesetzt 0.226 g „

Differ. 0.050 g Na H C O_3

Nach a) berechnet sich auf 113 ccm:

0.0978 Na_2 O (im neutralisierten Bier)
— 0.0195 Na_2 O (im normalen Bier, siehe Analyse VIII)

0.0783 Na_2 O.

Dieser Menge entspricht 0.2122 g Na H C O_3
in Wirklichkeit 0.226 „ „ zugesetzt

Differ. 0.0138 g Na H C O_3

Analyse X.

Mit Kaliumbikarbonat neutralisiertes Bier:

a) Einäscherungsverfahren:

Abgewogen 104.4 g = 100 ccm Bier
0.3275 und 0,3282 g Asche
0.7263 K_2 Pt Cl_6 = 0.1405 K_2 O = 42.80% K_2 O
0.0106 Na_2 O = 3.22% Na_2 O

b) Späth'sche Methode:

Differenz zwischen dem aus P_2O_5 berechneten und dem durch Titration der Asche gefundenen Säureverbrauch: 24.8

— 7.34

17.46 ccm

1 ccm Säure entspricht 0.009964 K H C O_3

17.46 „ „ entsprechen 0.1739 g „

in Wirklichkeit zugesetzt 0.2260 g „

Differ. 0.0521 g K H C O_3

Nach a) berechnet sich auf 113 ccm:

0.1587 K_2O (des neutralisierten Bieres)

— 0.0701 K_2O (des normalen Bieres)

Diff. 0.0886 K_2O entsprechend 0.1885 K H C O_3

es waren zugegeben 0.226 „

Differ. — 0.0375 g K H C O_3

Zu weiterem Vergleich der beiden Methoden wurde Thüngener Bier analysiert, das mit Na H C O_3 neutralysiert worden war.

Analyse XI.

Abgewogen 213.3 g = 210 ccm Bier

0.6199 g Asche

0.6375 K_2PtCl_6 = 0.1233 K_2O = 19.89% K_2O

0.1680 Na_2O = 27.10% Na_2O

Analyse XII.

Abgewogen ebenfalls 213.3 g Bier

0.6236 g Asche

0.6381 K_2PtCl_6 = 0.1234 K_2O = 19.79% K_2O

0.1695 Na_2O = 27.18% Na_2O

Es berechnet sich also nach Analyse XI an zugesetzten Neutralisationsmitteln:

0.0904 Na_2O (des neutralisierten Bieres)
— 0.0172 Na_2O (des normalen Bieres)

0.0732 Na_2O entsprechend 0.1983 $NaHCO_3$
auf 113 ccm Bier.

In Wirklichkeit zugesetzt 0.200 g
gefunden 0.1983

Differ. 0.0017 g $NaHCO_3$

Nach Analyse XII berechnet sich:

0.0912 Na_2O (des neutralisierten Bieres)
— 0.0172 Na_2O (des normalen Bieres)

0.0740 Na_2O entsprechend 0.2005 $NaHCO_3$
zugesetzt 0.2000 „

Differ. + 0.0005 g $NaHCO_3$

Die Späth'sche Methode ergibt folgendes Resultat:

Differenz zwischen dem aus P_2O_5 und dem durch Titration der Asche gefundenen Säureverbrauch:

25.3
7.28

18.02 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure entsprechend 0.150 g $NaHCO_3$
zugegeben 0.2 „ „

Differ. 0.05 g $NaHCO_3$

In den vorerwähnten Analysen war die Neutralisation des Bieres durch den Zusatz immer nur eines Alkalis bewirkt worden. Die Menge der einzelnen Alkalien war dadurch je nach Art des zugesetzten Neutralisationsmittels einseitig erhöht oder erniedrigt worden. Im vorliegenden Fall soll nun festgestellt

werden, wie das Verhältnis sich gestaltet, wenn Kali und Natron in annähernd gleichen Teilen zugesetzt werden. Die Menge war mir auch in diesem Fall zunächst unbekannt.

Analyse XIII (Marktstefter Bier).

a) Einäscherungsverfahren:

Angew. 90 ccm Bier

0.2940 g Asche

0.5167 $K_2 Pt Cl_6$ = 0.09994 $K_2 O$ = 33.99% $K_2 O$

0.0373 $Na_2 O$ = 12.69% $Na_2 O$

b) Späth'sches Verfahren:

Differenz zwischen dem aus $P_2 O_5$ und dem durch Titration der Asche gefundenen Säureverbrauch:

23.8

— 7.34

16.46 ccm

Aus a) berechnet sich an zugesetzten Neutralisationsmitteln:

1. 0.0373 Gesamt-$Na_2 O$ in 90 ccm neutral. Bieres
oder 0.0468 Gesamt-$Na_2 O$ in 113 ccm neutral. Bieres
ferner 0.0195 $Na_2 O$ in 113 ccm normalen Bieres

Differ. 0.0273 $Na_2 O$ = 0.0739 Na H C O_3
in Wirklichkeit zugegeben 0.0797 „

Differ. 0.0058 g Na H C O_3 zu wenig gefunden.

2. 0.09994 Gesamt-$K_2 O$ in 90 ccm neutral. Bieres
oder 0.1255 Gesamt-$K_2 O$ in 113 ccm neutral. Bieres
ferner 0.07006 $K_2 O$ in 113 ccm normalen Bieres

Differ. 0.05544 $K_2 O$ = 0.1179 K H C O_3
in Wirklichkeit zugegeben 0.1186 „

Differ. 0.0007 K H C O_3 zu wenig gefunden.

Um nun das Späth'sche Verfahren mit dem Einäscherungsverfahren vergleichen zu können, werden die gefundenen Werte auf $KHCO_3$ umgerechnet. Nach b) beträgt demnach die Menge der zugesetzten Alkalien: $16.46 \times 0.009964 = 0.1640$ $KHCO_3$

in Wirklichkeit zugegeben 0.1186 $KHCO_3$

dazu kommt noch

0.0797 $NaHCO_3$ entsprechend 0.0949 $KHCO_3$

zusammen 0.2135 $KHCO_3$

0.2135
— 0.1640

0.0495 g $KHCO_3$ zu wenig gefunden.

Wie die angeführten Analysen beweisen, wird das im normalen Bier vorherrschende regelmäßige Verhältnis der Alkalien durch den Zusatz von Neutralisationsmitteln verschoben und gestattet somit, eine Neutralisation des Bieres nachzuweisen. Die Verhältniszahlen der Alkalien im neutralisierten Biere sind folgende:

Analyse IX.

Mit $NaHCO_3$ neutralisiert (0.2 g auf 100 ccm)

$27.18\% : 19.57 = 1 : x$

$Na_2O : K_2O = 1 : 0.720$

Analyse X.

Mit $KHCO_3$ neutralisiert (0.2 g auf 100 ccm)

$3.22 : 42.8 = 1 : x$

$Na_2O : K_2O = 1 : 13.29$

Analyse XI.

Mit $NaHCO_3$ neutralisiert (0.177 auf 100 ccm)

$27.10 : 19.89 = 1 : x$

$Na_2O : K_2O = 1 : 0.734$

Analyse XII.

Mit $NaHCO_3$ neutralisiert (0.177 auf 100 ccm)

27.18 : 1979 = 1 : x

$Na_2O : K_2O = 1 : 0.728$

Analyse XIII.

Mit $NaHCO_3$ und $KHCO_3$ neutralisiert (1.05 $KHCO_3$ und 0.7056 $NaHCO_3$ zusammen auf 1 Liter)

12.69 : 33.99 = 1 : x

$Na_2O : K_2O = 1 : 2.655$

Diese mit künstlich neutralisierten Bieren angestellten Versuche zwecks Nachweises von Neutralisationsmitteln zeigen, daß man es leicht in der Hand hat, solche Verfälschungen des Bieres zu erkennen, sei es, daß Natriumbikarbonat oder Kaliumbikarbonat verwendet wurde.

Schwieriger schon wird der Nachweis, wenn Kali und Natron zusammen zugesetzt werden, da die Verschiebung der Verhältniszahlen der Alkalien nicht eine so auffällige wird wie bei Zusatz nur eines Alkalis. Insbesondere wäre die Eventualität zu berücksichtigen, daß die beiden Alkalien in dem Verhältnis zur Neutralisation verwendet werden könnten, wie sie in der normalen Bierasche vorkommen (ca. 1 : 3). Entscheidend wäre in solchem Falle die Erhöhung der Asche und die Erhöhung des Gehaltes an K_2O oder Na_2O in Prozenten der Asche, wie die angeführten Beispiele beweisen.

Analyse I, II, (III) — Normales Bier:

% Asche : 0.183

K_2O in % der Asche : 34.41

Na_2O „ „ „ „ : 9.145

Analyse IV und V. — Normales Bier:

% Asche : 0.1885
K_2O in % der Asche : 30.045
Na_2O „ „ „ „ : 7.95

Analyse VI und VII. — Normales Bier:

% Asche : 0.1815
K_2O in % der Asche : 31.81
Na_2O „ „ „ „ : 8.44

Analyse VIII. — Normales Bier:

% Asche : 0.2078
K_2O in % der Asche : 29.01
Na_2O „ „ „ „ : 8.05

Analyse IX. — Neutralisiertes Bier:

0.2 g $NaHCO_3$ auf 100 ccm

% Asche : 0.305
K_2O in % der Asche : 19.57
Na_2O „ „ „ „ : 27.18

Analyse X. — Neutralisiertes Bier:

0.2 g $KHCO_3$ auf 100 ccm

% Asche : 0.314
K_2O in % der Asche : 42.80
Na_2O „ „ „ „ : 3.22

Analyse XI und XII. — Neutralisiertes Bier:

0.177 g $NaHCO_3$ auf 100 ccm

% Asche : 0.2915
K_2O in % der Asche : 19.84
Na_2O „ „ „ „ : 27.14

Analyse XIII. — Neutralisiertes Bier:
0.105 $KHCO_3$ und 0.07056 $NaHCO_3$ zusammen
auf 100 ccm

% Asche : 0.3179
K_2O in % der Asche : 33.99
Na_2O „ „ „ „ : 12.69

Was nun die Zweckmäßigkeit der einzelnen Methoden anbelangt, so muß der Späth'schen Methode, auch wenn sie nicht ganz so genaue Resultate ermöglicht wie die Veraschungsmethode von Fresenius, doch der Vorzug gegeben werden, da sie für die Praxis auf kürzerem und einfacherem Wege zum Ziele führt. Die Art der Verfälschung, d. h. ob $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ verwendet wurde, läßt sich mittels der Späth'schen Methode zwar nicht ermitteln, ist auch für die Praxis ziemlich gleichgültig. Will man auch diese Frage beantworten, so steht der Weg zum Fresenius'schen Verfahren offen, das bei sorgfältigem Arbeiten recht genaue Resultate verbürgt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor *Dr. Ludwig Medicus,* sage ich an dieser Stelle für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Anleitung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Lebenslauf.

Ich, *Michael Siber,* wurde geboren am 4. Juni 1881 zu Würzburg als Sohn des praktischen Arztes *Dr. Oskar Siber* daselbst. Meine Konfession ist die katholische. Nach dem Besuch der Volksschule trat ich in das humanistische, neue Gymnasium zu Würzburg ein, welches ich im Jahre 1900 absolvierte. Darauf bezog ich die Universität zu Würzburg, wo ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, späterhin speziell der Nahrungsmittelchemie widmete. Nach dem Bestehen des Verbandsexamens und der Vorprüfung unterzog ich mich im Jahre 1905 der Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker, die ich mit gutem Erfolge bestand. Unter Leitung des Herrn Professors *Dr. Ludwig Medicus* vollendete ich darauf meine Promotionsarbeit. Tag der mündlichen Doktorprüfung war der 22. Juni 1906.